

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-002804

(43)Date of publication of application : 08.01.2004

(51)Int.Cl.

C08L 67/00
// (C08L 67/00
C08L 77/06)

(21)Application number : 2003-106900

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 10.04.2003

(72)Inventor : NAKAYAMA SEIJI
NAKAI YASUKI
ITO MAKOTO

(30)Priority

Priority number : 2002109448 Priority date : 11.04.2002 Priority country : JP

(54) POLYESTER COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT COMPOSED THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester composition having excellent flavor preservation, dimensional stability, and transparency.

SOLUTION: The polyester composition comprises 100 pts.wt. thermoplastic polyester (A) and 0.01-100 pts.wt. m-xylylene group-containing polyamide (B), and the molecular weight distribution of the m-xylylene group-containing polyamide meets formula (1): $M_w/M_n \leq 2.5$ and formula (2): $M_z/M_w \leq 2.0$ (wherein M_z is a z average molecular weight of the m-xylylene group-containing polyamide; M_w is a weight average molecular weight of the m-xylylene group-containing polyamide; and M_n is a number average molecular weight of the m-xylylene group-containing polyamide).

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2804

(P2004-2804A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int.C1.⁷
C08L 67/00
 //(**C08L 67/00**
C08L 77:06)

F 1
C08L 67/00
C08L 67/00
C08L 77:06

テーマコード(参考)
4J002

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2003-106900 (P2003-106900)
 (22) 出願日 平成15年4月10日 (2003.4.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-109448 (P2002-109448)
 (32) 優先日 平成14年4月11日 (2002.4.11)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003160
 東洋紡績株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
 (72) 発明者 中山 誠治
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 繢株式会社総合研究所内
 仲井 保樹
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 繢株式会社総合研究所内
 (72) 発明者 伊藤 誠
 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡
 繢株式会社つるが工場内
 F ターム(参考) 4J002 CF041 CF051 CF061 CF081 CL052
 FD090 GG01

(54) 【発明の名称】ポリエステル組成物及びそれからなる成形体

(57) 【要約】

【課題】香味保持性および寸法安定性、透明性に優れたポリエステル組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】熱可塑性ポリエステル(A)100重量部と、メタキシリレン基含有ポリアミド(B)0.01~100重量部とからなるポリエステル組成物であって、該メタキシリレン基含有ポリアミド(B)の分子量分布において下記式(1)、(2)を満足することを特徴とするポリエステル組成物。

$$M_w/M_n \leq 2.5 \dots \dots \dots \quad (1)$$

$$M_z/M_w \leq 2.0 \dots \dots \dots \quad (2)$$

(式(1)、(2)中、 M_z はメタキシリレン基含有ポリアミドのZ平均分子量を、 M_w はメタキシリレン基含有ポリアミドの重量平均分子量を、 M_n はメタキシリレン基含有ポリアミドの数平均分子量を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性ポリエステル (A) 100重量部と、メタキシリレン基含有ポリアミド (B) 0.01～100重量部とからなるポリエステル組成物であって、該メタキシリレン基含有ポリアミド (B) の分子量分布において下記式 (1)、(2) を満足することを特徴とするポリエステル組成物。

$$M_w/M_n \leq 2.5 \cdots \cdots \quad (1)$$

$$M_z/M_w \leq 2.0 \cdots \cdots \quad (2)$$

(式 (1)、(2) 中、 M_z はメタキシリレン基含有ポリアミドの Z 平均分子量を、 M_w はメタキシリレン基含有ポリアミドの重量平均分子量を、 M_n はメタキシリレン基含有ポリアミドの数平均分子量を表す。)

10

【請求項 2】

前記のメタキシリレン基含有ポリアミド (B) 中のナトリウム原子含有量が 0.01～1000 ppm の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 3】

熱可塑ポリエステル (A) が、芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体と、炭素数が 2～4 の脂肪族グリコールから選ばれる少なくとも一種のグリコールとから誘導される構成単位を 30 モル % 以上含むポリエステルであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載のポリエステル組成物。

20

【請求項 4】

前記のポリエステル組成物中のアセトアルデヒド含有量が 50 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のポリエステル組成物。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれかに記載のポリエステル組成物を成形してなることを特徴とする成形体。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の成形体が、中空成形体であることを特徴とする成形体。

【請求項 7】

請求項 5 に記載の成形体が、シート状物であることを特徴とする成形体。

30

【請求項 8】

請求項 5 に記載の成形体が、請求項 7 に記載のシート状物を少なくとも 1 方向に延伸してなる延伸フィルムであることを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、飲料用ボトルをはじめとする中空成形容器、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられるポリエステル組成物およびそれからなる香味保持性 (フレバー性) に優れた成形体に関するものである。また、本発明のポリエステル組成物を用いて中空容器を製造する場合、寸法安定性および透明性の優れた成形品を得ることができる。

40

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレート (以下、P E T と略称することがある) などのポリエステルは、機械的性質及び化学的性質が共に優れているため、工業的価値が高く、繊維、フィルム、シート、ボトルなどとして広く使用されている。

【0003】

調味料、油、飲料、化粧品、洗剤などの容器の素材としては、充填内容物の種類およびその使用目的に応じて種々の樹脂が採用されている。

【0004】

これらのうちでポリエステルは機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリア性に優れているので、特にジュース、清涼飲料、炭酸飲料など飲料充填用容器等の成形体の素材と

50

して最適である。

【0005】

このようなポリエステルは、例えば、射出成形機械などの成形機に供給して中空成形体用プリフォームを成形し、このプリフォームを所定形状の金型に挿入し延伸ブロー成形した後ボトルの胴部を熱処理（ヒートセット）して中空成形容器に成形され、さらには必要に応じてボトルの口栓部を熱処理（口栓部結晶化）させるのが一般的である。

【0006】

しかしながら、P E Tは、溶融重縮合時の副生物としてアセトアルデヒド（以下、AAと略称することがある）を含有する。また、P E Tは、中空成形体等の成形体を熱成形する際に熱分解によりアセトアルデヒドを生成し、得られた成形体の材質中のアセトアルデヒド含有量が多くなり、中空成形体等に充填された飲料等の風味や臭いに影響を及ぼす。

10

【0007】

したがって、従来よりポリエステル成形体中のアセトアルデヒド含有量を低減させるために種々の方策が採られてきた。一般的には、溶融重縮合したポリエステルを固相重合することによってAA含有量を低下させる方法、融点がより低い共重合ポリエステルを使用して成形時のAA生成を低下させる方法、熱成形時における成形温度を可及的に低くする方法および熱成形時におけるせん断応力を可及的に小さくする方法等がとられている。

【0008】

また、例えば、ポリエステル樹脂100重量部に対して、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂0.05重量部以上、1重量部未満を添加したポリエステル組成物を用いる方法（特許文献1参照）や、熱可塑性ポリエステルに、末端アミノ基濃度をある範囲に規制した特定のポリアミドを含有させたポリエステル組成物からなるポリエステル製容器（特許文献2参照）が提案されているが、ミネラルウォータ等の低フレーバー飲料用の容器の材料としては不十分な場合があることが判ってきた。

20

【0009】

果汁飲料等のように熱充填を必要とする内容液用のボトルには耐熱性が要求されるため、ボトル胴部については高温のブロー型内でブロー成形する等の方法により熱固定させ、一方、口栓部については熱処理して結晶化させることにより耐熱性を付与するという手法が従来から行われている。この場合、結晶化処理後の口栓部の寸法安定性が生産性に大きく影響する。上記のようにポリエステル樹脂に対してポリアミド樹脂を添加した場合、ポリエステル組成物の結晶化挙動が不安定になり、口栓部の寸法にバラツキが発生し、生産性の低下となる場合があることがわかつてき。特に、近年では、成形機の高性能化やボトルの小型化とともに成形速度が高速化してきており、生産性の面から寸法安定性はよりおおきな問題となってきた。

30

【0010】

【特許文献1】

特公平6-6662号公報

【特許文献2】

特公平4-71425号公報

【0011】

40

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは前記の従来技術の問題点を解決するために銳意検討の結果、熱可塑性ポリエステル（A）と、メタキシリレン基含有ポリアミド（B）からなるポリエステル組成物において、メタキシリレン基含有ポリアミド（B）の分子量分布M_w／M_n、M_z／M_wを特定の範囲に規定することにより、香味保持性および寸法安定性、透明性に優れたポリエステル組成物が得られることを見出した。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明のポリエステル組成物は、熱可塑性ポリエステル（A）100重量部と、メタキシリレン基含有ポリアミド（B）0.01～100重量部とから

50

なるポリエステル組成物であって、該メタキシリレン基含有ポリアミド（B）の分子量分布において下記式（1）（2）を満足することを特徴とするポリエステル組成物である。

$$M_w / M_n \leq 2.5 \cdots \cdots \quad (1)$$

$$M_z / M_w \leq 2.0 \cdots \cdots \quad (2)$$

（式（1）（2）中、 M_z はメタキシリレン基含有ポリアミドの Z 平均分子量を、 M_w はメタキシリレン基含有ポリアミドの重量平均分子量を、 M_n はメタキシリレン基含有ポリアミドの数平均分子量を表す。）

【0013】

この場合において、前記のメタキシリレン基含有ポリアミド（B）中のナトリウム原子含有量が 0.01 ~ 1000 ppm の範囲内であることができる。 10

【0014】

この場合において、熱可塑ポリエステル（A）が、芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体と、炭素数が 2 ~ 4 の脂肪族グリコールから選ばれる少なくとも一種のグリコールとから誘導される構成単位を 30 モル % 以上含むポリエステルであることができる。

【0015】

この場合において、前記のポリエステル組成物中のアセトアルデヒド含有量が 50 ppm 以下であることができる。

この場合において、本発明の成形体は、上記のいずれかに記載のポリエステル組成物を成形してなることを特徴とする成形体である。 20

【0016】

この場合において、成形体が、中空成形体であることができる。

この場合において、成形体が、シート状物であることができる。

この場合において、成形体が、上記のシート状物を少なくとも 1 方向に延伸してなる延伸フィルムであることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のポリエステル組成物およびそれからなる成形体の実施の形態を具体的に説明する。

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル（A）は、芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなる構成単位を 30 モル % 以上含む熱可塑性ポリエステルであり、好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の 50 モル % 以上含む熱可塑性ポリエステルであり、さらに好ましくは 70 モル % 以上、特に好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の 90 モル % 以上含む熱可塑性ポリエステルである。 30

【0018】

本発明に係る熱可塑性ポリエステル（A）を構成する芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体等が挙げられる。

【0019】

また本発明に係る熱可塑性ポリエステル（A）を構成するグリコール成分としては、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、テトラメチレングリコールなどの脂肪族グリコール、あるいはシクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール等が挙げられる。 40

【0020】

前記熱可塑性ポリエステル（A）が共重合体である場合に使用される共重合成分としてのジカルボン酸としては、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸及び

10

20

30

40

50

その機能的誘導体、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられる。

【0021】

前記熱可塑性ポリエステル（A）が共重合体である場合に使用される共重合成分としてのグリコールとしては、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコールなどが挙げられる。

【0022】

さらに、前記熱可塑性ポリエステル（A）が共重合体である場合に使用される共重合成分としての多官能化合物としては、酸成分として、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができ、グリコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリトールを挙げることができる。以上の共重合成分の使用量は、ポリエステルが実質的に線状を維持する程度でなければならない。また、単官能化合物、例えば安息香酸、ナフトエ酸等を共重合させてよい。

10

【0023】

本発明に係る熱可塑性ポリエステル（A）としては、芳香族ジカルボン酸と炭素数が2～4の脂肪族グリコールから選ばれる少なくとも一種のグリコールとから誘導される構成単位を30モル%以上含むポリエステルが好ましい。

【0024】

本発明に係る熱可塑性ポリエステルの好ましい一例は、主たる構成単位がエチレンテレフタレートから構成される熱可塑性ポリエステルであり、さらに好ましくはエチレンテレフタレート単位を70モル%以上含み、共重合成分としてイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどを含む線状共重合熱可塑性ポリエステルであり、特に好ましくはエチレンテレフタレート単位を90モル%以上含む線状熱可塑性ポリエステルである。

20

これら線状熱可塑性ポリエステルの例としては、ポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略称）、ポリ（エチレンテレフタレート-エチレンイソフタレート）共重合体、ポリ（エチレンテレフタレート-エチレンイソフタレート-エチレン-2, 6-ナフタレート）共重合体、ポリ（エチレンテレフタレート-1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート）共重合体、ポリ（エチレンテレフタレート-エチレン-2, 6-ナフタレート）共重合体、ポリ（エチレンテレフタレート-ジオキシエチレンテレフタレート）共重合体、ポリ（エチレンテレフタレート-1, 3-プロピレンテレフタレート）共重合体、ポリ（エチレンテレフタレート-エチレンシクロヘキシレンジカルボキシレート）共重合体などが挙げられる。

30

【0025】

また本発明に係る熱可塑性ポリエステルの好ましい一例は、主たる構成単位がエチレンイソフタレートから構成される熱可塑性ポリエステルであり、さらに好ましくはエチレンイソフタレート単位を70モル%以上含み、共重合成分としてテレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどを含む線状共重合熱可塑性ポリエステルであり、特に好ましくはエチレンイソフタレート単位を90モル%以上含む線状熱可塑性ポリエステルである。

40

これら線状熱可塑性ポリエステルの例としては、ポリエチレンイソフタレート（以下、PEIと略称）、ポリ（エチレンイソフタレート-エチレンテレフタレート）共重合体、ポリ（エチレンイソフタレート-エチレンテレフタレート-エチレン-2, 6-ナフタレート）共重合体、ポリ（エチレンイソフタレート-1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート）共重合体、ポリ（エチレンイソフタレート-エチレン-2, 6-ナフタレート）共重合体、ポリ（エチレンイソフタレート-ジオキシエチレンイソフタレート）共重合体、ポリ（エチレンイソフタレート-1, 3-プロピレンテレフタレート）共重合体、ポリ（エチレンイソフタレート-エチレンシクロヘキシレンジカルボキシレート）共重合

50

体、ポリ(エチレンイソフタレート-エチレンテレフタレート)共重合体、テレフタル酸、イソフタル酸、エチレングリコールおよび1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンからの共重合体などが挙げられる。

【0026】

また本発明に係る熱可塑性ポリエステルの好ましい他の一例は、主たる構成単位がエチレン-2、6-ナフタレートから構成される熱可塑性ポリエステルであり、さらに好ましくはエチレン-2、6-ナフタレート単位を70モル%以上含む線状熱可塑性ポリエステルであり、特に好ましいのは、エチレン-2、6-ナフタレート単位を90モル%以上含む線状熱可塑性ポリエステルである。

これら線状熱可塑性ポリエステルの例としては、ポリエチレン-2、6-ナフタレート(PEN)、ポリ(エチレン-2、6-ナフタレート-エチレンテレフタレート)共重合体、ポリ(エチレン-2、6-ナフタレート-エチレンテレフタレート-エチレンイソフタレート)共重合体、ポリ(エチレン-2、6-ナフタレート-エチレンイソフタレート)共重合体、ポリ(エチレン-2、6-ナフタレート-ジオキシエチレン-2、6-ナフタレート)共重合体、ポリ(エチレン-2、6-ナフタレート-1,3-プロピレン-2,6-ナフタレート)共重合体などが挙げられる。

【0027】

また本発明に係る熱可塑性ポリエステルの好ましい他の例としては、主たる構成単位が1,3-プロピレンテレフタレートから構成される熱可塑性ポリエステルであり、さらに好ましくは1,3-プロピレンテレフタレート単位を70モル%以上含む線状熱可塑性ポリエステルであり、特に好ましいのは1,3-プロピレンテレフタレート単位を90モル%以上含む線状熱可塑性ポリエステルである。

これら線状熱可塑性ポリエステルの例としては、ポリプロピレンテレフタレート(PTT)、ポリ(1,3-プロピレンテレフタレート-1,3-プロピレンイソフタレート)共重合体、ポリ(1,3-プロピレンテレフタレート-1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)共重合体、ポリ(1,3-プロピレンテレフタレート-1,3-プロピレン-2,6-ナフタレート)共重合体などが挙げられる。

【0028】

さらにまた本発明に係る熱可塑性ポリエステルの好ましい他の例としては、主たる構成単位がブチレンテレフタレートから構成される熱可塑性ポリエステルであり、さらに好ましくはブチレンテレフタレート単位を70モル%以上含む線状共重合熱可塑性ポリエステルであり、特に好ましいくはブチレンテレフタレート単位を90モル%以上含む線状熱可塑性ポリエステルである。

これら線状熱可塑性ポリエステルの例としては、ポリエブチレンテレフタレート(PBT)、ポリ(ブチレンテレフタレート-ブチレンイソフタレート)共重合体、ポリ(ブレンテレフタレート-1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)共重合体、ポリ(ブレンテレフタレート-ブチレン-2,6-ナフタレート)共重合体、ポリ(ブチレンテレフタレート-1,3-プロピレンテレフタレート)共重合体、ポリ(ブチレンテレフタレート-ブチレンシクロヘキシレンジカルボキシレート)共重合体などが挙げられる。

【0029】

前記以外の本発明に係る熱可塑性ポリエステルの好ましい他の例としては、主たる構成単位が1,3-プロピレン-エチレン-2,6-ナフタレートから構成される熱可塑性ポリエステルや主たる構成単位がブチレン-エチレン-2,6-ナフタレートから構成される熱可塑性ポリエステルが挙げられる。

【0030】

前記の熱可塑性ポリエステル(A)は、従来公知の製造方法によって製造することが出来る。即ち、芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、重縮合触媒としてSb化合物、Ge化合物、Ti化合物またはAl化合物から選ばれた1種またはそれ以上の化合物を用いて減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、または芳香族ジカルボン酸ジメチルエステル成分とグリコール成分および必要により上

10

20

30

40

50

記共重合成分をエステル交換触媒の存在下で反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、重縮合触媒として S_b 化合物、G_e 化合物、T_i 化合物または A₁ 化合物から選ばれた 1 種またはそれ以上の化合物を用いて主として減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。

さらにポリエステルの極限粘度を増大させ、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類の含有量や環状エステルオリゴマー含有量を低下させるために固相重合を行ってもよい。

【0031】

前記のエステル化反応、エステル交換反応、溶融重縮合反応および固相重合反応は、回分式反応装置で行っても良いしまた連続式反応装置で行っても良い。これらいずれの方式においても、溶融重縮合反応は 1 段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。固相重合反応は、溶融重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことが出来る。溶融重縮合と固相重合は連続で行っても良いし、分割して行ってもよい。

10

【0032】

前記の出発原料である芳香族ジカルボン酸ジメチルエステル、芳香族ジカルボン酸またはエチレングリコールなどのグリコール類としては、パラキシレンから誘導されるバージンのジメチルテレフタレート、テレフタル酸あるいはエチレンから誘導されるエチレングリコールは勿論のこと、使用済み P E T ボトルからメタノール分解やエチレングリコール分解などのケミカルリサイクル法により回収したジメチルテレフタレート、テレフタル酸、ビスヒドロキシエチルテレフタレートあるいはエチレングリコールなどの回収原料も、出発原料の少なくとも一部として利用することが出来る。前記回収原料の品質は、使用目的に応じた純度、品質に精製されていなければならないことは言うまでもない。

20

【0033】

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル (A) の製造に使用される S_b 化合物としては、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレート、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。S_b 化合物は、生成ポリマー中の S_b 残存量として 50 ~ 250 p p m の範囲になるように添加する。

30

【0034】

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル (A) の製造に使用される G_e 化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム、塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-n-ブトキシド、亜リン酸ゲルマニウム等が挙げられる。G_e 化合物を使用する場合、その使用量はポリエステル中の G_e 残存量として 5 ~ 150 p p m、好ましくは 10 ~ 100 p p m、更に好ましくは 15 ~ 70 p p m である。

40

【0035】

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル (A) の製造に使用される T_i 化合物としては、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-プロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート等のテトラアルキルチタネートおよびそれらの部分加水分解物、蔥酸チタニル、蔥酸チタニルアンモニウム、蔥酸チタニルナトリウム、蔥酸チタニルカリウム、蔥酸チタニルカルシウム、蔥酸チタニルストロンチウム等の蔥酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、硫酸チタン、塩化チタン等が挙げられる。T_i 化合物は、生成ポリマー中の T_i 残存量として 0.1 ~ 10 p p m の範囲になるように添加する。

40

【0036】

また、本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル (A) の製造に使用される A₁ 化合物としては、蟻酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蔥酸アルミニウム等のカルボン酸塩、酸化物、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム等の無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド等のアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネット、アルミニウムアセチルアセテート等とのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミ

50

ニウム、トリエチルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物等があげられる。これらのうち酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、およびアルミニウムアセチルアセトネートが特に好ましい。A1化合物は、生成ポリマー中のA1残存量として5～200 ppmの範囲になるように添加する。

【0037】

また、A1化合物の場合には、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を併用してもよい。アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、これら元素の酢酸塩等のカルボン酸塩、アルコキサイド等があげられ、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液等として反応系に添加される。アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、生成ポリマー中のこれらの元素の残存量として1～50 ppmの範囲になるように添加する。

10

【0038】

前記の触媒化合物は、前記のポリエステル生成反応工程の任意の段階で添加することができる。

また、安定剤として種々のリン化合物を使用することができる。本発明で使用されるリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびそれらの誘導体等が挙げられる。具体例としてはリン酸、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル、リン酸トリブチルエステル、リン酸トリフェニールエステル、リン酸モノメチルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸モノブチルエステル、リン酸ジブチルエステル、亜リン酸、亜リン酸トリメチルエステル、亜リン酸トリエチルエステル、亜リン酸トリブチルエステル、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチルエステル、エチルホスホン酸ジメチルエステル、フェニールホスホン酸ジメチルエステル、フェニールホスホン酸ジエチルエステル、フェニールホスホン酸ジフェニールエステル等であり、これらは単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。リン化合物は、生成ポリマー中のリン残存量として5～100 ppmの範囲になるように前記のポリエステル生成反応工程の任意の段階で添加する。

20

【0039】

また、前記以外の金属化合物も、本発明の熱可塑性ポリエステルの特性に影響を与えない範囲で用いることができる。具体的な例としては、銅、ホウ素、インジウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ニッケルなどの、酸化物、ハロゲン化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、アルコキサイドおよび脂肪族又は芳香族カルボン酸塩などが挙げられる。

30

【0040】

また、本発明に係る熱可塑性ポリエステル(A)の製造において、グリコールから副生するジアルキレングリコールの生成を抑制するために塩基性窒素化合物を用いることが好ましい。塩基性窒素化合物としては、脂肪族、脂環式、芳香族および複素環式窒素化合物のいずれでもかまわない。具体例としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルアニリン、ジメチルアニリン、ピリジン、キノリン、ジメチルベンジルアミン、ピペリジン、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、トリエチルベンジルアンモニウムハイドロオキサイド、イミダゾール、イミダゾリン等が挙げられる。これらの化合物は遊離形で用いてもよいし、低級脂肪酸やTPAの塩として用いてもよい。またこれらの塩基性窒素化合物の反応系への添加は、初期重縮合反応が終了するまでの任意の段階で適宜選ぶことが出来、単独で使用してもよいし2種以上を併用してもよい。

40

これらの塩基性窒素化合物の配合量は、ポリエステル当り0.01～1モル%、好ましくは0.05～0.7モル%、更に好ましくは0.1～0.5モル%である。塩基性窒素化合物の配合量が0.01モル%未満では得られたポリエステルからの中空成形体、特に延伸熱固定中空成形体の透明性が非常に悪くなる。また、1モル%を超えるとポリエステルの色調が悪くなる。

50

【0041】

また、本発明のポリエステル組成物の溶融時の粘度低下を抑制したり、紡糸前の乾燥や熱処理時に刺激臭の強いアセトアルデヒドやアリルアルデヒド等の熱分解によって生成する低分子量の副生を抑えるためには、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を添加することも好ましい。このようなヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、公知のものを使用してよく、例示するならばペンタエリスリトールテトラエキス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒド3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチ3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンゼン)イソフタル酸、トリエチルグリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、2,2-チオジエチレン-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を例示することができる。中でもペンタエリスリトールテトラエキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフ3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)等が挙げられる。この場合ヒンダードフェノール系酸化安定剤は、熱可塑性ポリエステルに結合していくてもよく、ヒンダードフェノール系酸化安定剤のポリエステル組成物中の量としては、ポリエステル組成物の重量に対して、1重量%以下が好ましい。これは、1重量%を越えると着色する場合があることと、1重量%以上添加しても溶融安定性を向上させる能力が飽和するからである。好ましくは、0.02~0.5重量%である。

【0042】

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル(A)の極限粘度は、好ましくは0.55~1.30デシリットル/グラム、下限はより好ましくは0.58デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.60デシリットル/グラム、上限はより好ましくは1.10デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.90デシリットル/グラムの範囲である。極限粘度が0.55デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪いことがある。また1.30デシリットル/グラムを越える場合は、成形機等による溶融時に樹脂温度が高くなつて熱分解が激しくなることがあり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こることがある。

【0043】

また本発明に係る熱可塑性ポリエステル(A)、特に、主たる構成単位がエチレン-2、6-ナフタレートから構成される熱可塑性ポリエステルの極限粘度は0.40~1.00デシリットル/グラム、好ましくは0.42~0.95デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.45~0.90デシリットル/グラムの範囲である。極限粘度が0.40デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。また、1.00デシリットル/グラムを越える場合は、成形機等による溶融時に樹脂温度が高くなつて熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

【0044】

本発明に係る熱可塑性ポリエステル(A)、特に、主たる構成単位が1,3-プロピレンテレフタレートから構成される熱可塑性ポリエステルの極限粘度は、0.50~2.00

10

20

30

40

50

デシリットル／グラム、好ましくは0.55～1.50デシリットル／グラム、さらに好ましくは0.60～1.00デシリットル／グラムの範囲である。極限粘度が0.50デシリットル／グラム未満では、得られた繊維の弾性回復および耐久性が悪くなり問題である。また極限粘度の上限値は、2.00デシリットル／グラムであり、これを越える場合は、溶融紡糸時に樹脂温度が高くなつて熱分解が激しくなり、分子量の低下が激しく、また黄色に着色する等の問題が起こる。

【0045】

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル(A)のチップの形状は、シリンダー型、角型、球状または扁平な板状等の何れでもよい。その平均粒径は通常1.3～5mm、好ましくは1.5～4.5mm、さらに好ましくは1.6～4.0mmの範囲である。例えば、シリンダー型の場合は、長さは1.3～4mm、径は1.3～4mm程度であるのが実用的である。球状粒子の場合は、最大粒子径が平均粒子径の1.1～2.0倍、最小粒子径が平均粒子径の0.7倍以上であるのが実用的である。また、チップの重量は10～30mg／個の範囲が実用的である。

10

【0046】

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル(A)が、エチレンテレフタレートを主たる繰り返し単位とするポリエステルである場合には、その密度は、1.33～1.43g/cm³、好ましくは1.37～1.42g/cm³の範囲である。

【0047】

一般的にポリエステルは、製造工程中で発生する、共重合成分及び該共重合成分含量がポリエステルのチップと同一のファインをかなりの量含んでいる。このようなファインはポリエステルの結晶化を促進させる性質を持っており、多量に存在する場合には、このようなポリエステルから成形した成形体の透明性が非常に悪くなつたり、またボトルの場合には、ボトル口栓部結晶化時の収縮量が規定値の範囲内に収まらずキャップで密栓できなくなるという問題が生じる。

20

【0048】

したがって、本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル(A)中のファインの含有量は10000ppm以下、好ましくは1000ppm以下、より好ましくは500ppm以下、さらに好ましく300ppm以下、最も好ましくは100ppm以下であることが好ましい。10000ppmを超える場合は、結晶化速度が早くなると共に、その速度の変動も大きくなる。したがって、シート状物の場合は、透明性や表面状態が悪くなり、これを延伸した場合、厚み斑が悪くなる。また中空成形体の口栓部の結晶化度が過大、かつ変動大となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないため口栓部のキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また中空成形用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となる。特に、中空成形体用のポリエステル組成物のファイン含有量は、500ppm以下が好ましい。

30

【0049】

また、本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド(B)は、メタキシリレンジアミン、もしくはメタキシリレンジアミンと全量の30%以下のパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンとジカルボン酸とから生成された構成単位を分子鎖中に少なくとも70モル%以上、さらに好ましくは75モル%以上、特に好ましくは80モル%以上含有したポリアミド樹脂である。

40

【0050】

共重合成分としてのジカルボン酸としては、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、ウンデカン酸、ウンデカジオノン酸、ドデカンジオノン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、キシリレンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類が使用できる。

【0051】

50

また、共重合成分としてのジアミン成分としては、エチレンジアミン、1-メチルエチレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペントメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類、シクロヘキサンジアミン、ビス-(4,4'-アミノヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン類、パラービス-(2-アミノエチル)ベンゼンのような芳香族ジアミン類が使用できる。

これらのジカルボン酸やジアミンは、1種もしくは2種以上を任意の割合で組み合わせても使用できる。

【0052】

前記、ジアミン及び、ジカルボン酸以外にも、 ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等のアミノカルボン酸類、パラーアミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等も共重合成分として使用できる。とりわけ、 ϵ -カプロラクタムの使用が望ましい。

【0053】

これら重合体の例としてはポリメタキシリレンアジパミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスペラミド等のような単独重合体、及びメタキシリレンジアミン/アジピン酸/イソフタル酸共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアジパミド共重合体、メタキシリレンジアミン/アジピン酸/テレフタル酸共重合体、メタキシリレンジアミン/ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸共重合体、メタキシリレンジアミン/ヘキサメチレンジアミン/テレフタル酸共重合体、メタキシリレンジアミン/ヘキサメチレンジアミン/イソフタル酸共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンピペラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアゼラミド共重合体等が挙げられる。

【0054】

本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド(B)の分子量分布において下記式(1)、(2)

$$M_w/M_n \leq 2.5 \cdots \cdots (1)$$

$$M_z/M_w \leq 2.0 \cdots \cdots (2)$$

(式(1)、(2)中、 M_z はメタキシリレン基含有ポリアミドのZ平均分子量を、 M_w はメタキシリレン基含有ポリアミドの重量平均分子量を、 M_n はメタキシリレン基含有ポリアミドの数平均分子量を表す。)

を満足することが好ましい。 M_w/M_n が2.5より大きい、または M_z/M_w が2.0より大きい場合は、本発明のポリエステル組成物から得られる成形品の結晶化挙動が不安定になり、寸法にバラツキが発生しやすくなるため、生産性が低下する場合がある。また、本発明のポリエステル組成物から得られる中空成形体の透明性が実用上、乏しくなる場合がある。特に M_z/M_w は高分子量物での平均分子量分布に大きく寄与しており、上記の範囲から外れると本発明の目的とする香味保持性に優れ、かつ寸法安定性、透明性に優れた成形品を得ることが難しくなる。これは、メタキシリレン基含有ポリアミド(B)の高分子量成分が増加すればする程、メタキシリレン基含有ポリアミド(B)の末端基濃度、特にアミノ末端基濃度が低くなるため、本発明のポリエステル組成物から得られる成形品の香味保持性が乏しくなり、低フレーバー用の飲料容器としては実用性に乏しい場合がある。

【0055】

本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド(B)中の数平均分子量2000以下の線状オリゴマー含有量は3.0%以下であることが好ましい。より好ましい上限は2.9%であり、更に好ましい上限は2.8%である。メタキシリレン基含有ポリアミド(B)中の数平均分子量2000以下の線状オリゴマー含有量が3.0%より多いと、本発明のポリエステル組成物から得られた中空成形体等に充填された飲料の風味や臭いに影響を及ぼすだけでなく、加熱処理条件によっては加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化することがある。

10

20

30

40

50

【0056】

本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド（B）中のナトリウム原子含有量は0.01～1000 ppmの範囲内にあることが好ましい。下限はより好ましくは0.1 ppmであり、さらに好ましくは1.0 ppmである。上限はより好ましくは900 ppmであり、さらに好ましくは800 ppmである。

メタキシリレン基含有ポリアミド（B）中のナトリウム原子含有量が0.01 ppmより少ないと、後述するように、ゲル化が進行しやすくなり、ポリエステル組成物を用いて耐熱性中空成形体を製造する際に未溶融物が発生しやすい。また、メタキシリレン基含有ポリアミド（B）中のナトリウム原子含有量が1000 ppmより多いと、ポリエステル組成物より得られる成形体の透明性が乏しくなるだけでなく、ポリエステル組成物の分子量低下が起り、得られる成形体の機械的強度が低下する場合がある。

10

【0057】

本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド（B）中のナトリウム原子含有量は原子吸光分析法、発光分析法、誘導結合プラズマ（以下、ICPと略する）発光分析法、ICP質量分析法、蛍光X線分析法などによって求められ、ナトリウム原子濃度により使い分けることができる。

【0058】

本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド（B）の相対粘度は、1.3～4.0が好ましく、下限はより好ましくは1.6さらに好ましくは1.7、特に好ましくは1.8であり、上限はより好ましくは3.7、さらに好ましくは3.5、特に好ましくは3.0である。相対粘度が1.3以下では分子量が小さすぎて、本発明のポリエステル組成物からなる成形体の機械的性質に劣ることがある。逆に相対粘度が4.0以上では、前記ポリアミドの重合に長時間を要し、ポリマーの劣化や好ましくない着色の原因となることがあるだけでなく、生産性が低下しコストアップ要因となる場合がある。

20

【0059】

また、本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド（B）の末端アミノ基濃度（ $\mu\text{mol/g}$ ）をAEG、またメタキシリレン基含有ポリアミドの末端カルボキシル基濃度（ $\mu\text{mol/g}$ ）をCEGとした場合、CEGに対するAEGの比（AEG/CEG）が、1.05以上であることが好ましい。メタキシリレン基含有ポリアミド中の末端カルボキシル基濃度に対する末端アミノ基濃度の比（AEG/CEG）が1.05より小さい場合は、本発明のポリエステル組成物から得られる中空成形体の風味保持性が乏しくなり、このようなポリエステル組成物は低フレーバー飲料用の容器の原材料としては実用性に乏しい場合がある。また、メタキシリレン基含有ポリアミド中の末端カルボキシル基濃度に対する末端アミノ基濃度の比（AEG/CEG）が2.0を超える場合は、得られた成形体の着色が激しくなり商品価値がなくなるので好ましくない。

30

【0060】

前記のメタキシリレン基含有ポリアミドは、ジアミンとジカルボン酸から生成するアミノカルボン酸塩の水溶液を加圧下および常圧下に加熱し、水および重縮合反応で生ずる水を除去しながら溶融状態で重縮合させる方法、あるいはジアミンとジカルボン酸を加熱し、溶融状態で常圧下に直接反応させて重縮合させる方法等により製造することができる。特に、本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミドは、ジカルボン酸に対してジアミンを過剰に添加することにより、分子量分布を本発明の範囲内に抑制でき、且つ末端基濃度を調整できる。具体的な方法としては、ジアミンとジカルボン酸から生成するアミノカルボン酸塩をPH値=7.06～7.95の範囲内に調整することで製造することができる。また、これらの溶融重縮合反応により得られた前記ポリアミドのチップを固相重合することによって、さらに高粘度のメタキシリレン基含有ポリアミドを得ることができる。

40

前記のメタキシリレン基含有ポリアミドの重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いしまた連続式反応装置で行っても良い。

【0061】

50

通常、メタキシリレン基含有ポリアミド（B）の製造の際には、熱劣化によるゲル化を防止するため、リン系の安定剤を添加して重合することが多い。

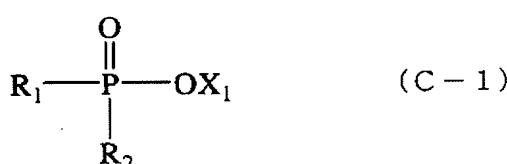
本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド（B）中のリン原子含有量をXとすると、 $0.01 \leq X \leq 450 \text{ ppm}$ の範囲であることが好ましい。下限はより好ましくは 0.1 ppm であり、さらにより好ましくは 1 ppm であり、特に好ましくは 3 ppm であり、最も好ましくは 5 ppm である。上限は好ましくは 400 ppm であり、更に好ましくは 350 ppm である。Xが 0.01 ppm より少ないと、ポリエステル組成物を用いて耐熱性中空成形体を製造する際に焼けすじ、未溶融物が発生しやすい。また成形加工時の熱劣化も大きく、安定剤としての効果が見いだせない。一方、Xが 450 ppm より多いと熱安定性は優れるものの、得られた中空成形体の透明性が悪くなることがある。特に、Sb系化合物を重合触媒、もしくは添加剤に用いたPETに添加した場合、金属Sbに由来すると思われる黒ずみが生じ、透明性が著しく悪くなることがある。

【0062】

前記、メタキシリレン基含有ポリアミド（B）中のリン原子を含有する化合物としては、下記化学式（C-1）～（C-4）で表される化合物から選ばれる少なくとも1つを用いることが好ましい。

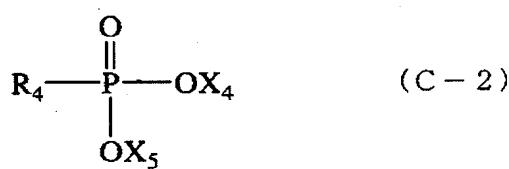
【0063】

【化1】



【0064】

【化2】



【0065】

【化3】



【0066】

【化4】

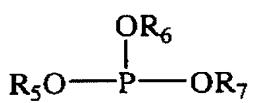
10

20

30

40

(C-4)



【0067】

(ただし、R₁～R₇ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはアリールアルキル基、X₁～X₅ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アリールアルキル基またはアルカリ金属、あるいは各式中のX₁～X₅ とR₁～R₇ のうちそれぞれ1個は互いに連結して環構造を形成してもよい)

10

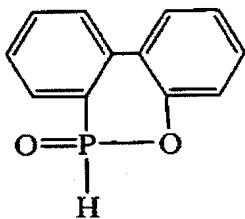
【0068】

化学式 (C-1) で表されるホスフィン酸化合物としては、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸エチル、

【0069】

【化5】

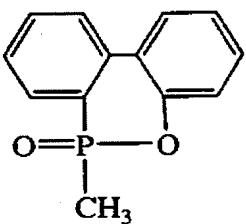
20



または

【化6】

30



の化合物およびこれらの加水分解物、ならびに上記ホスフィン酸化合物の縮合物などがある。

40

【0070】

化学式 (C-2) で表される亜ホスホン酸化合物としては、フェニル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸ナトリウム、フェニル亜ホスホン酸カリウム、フェニル亜ホスホン酸リチウム、フェニル亜ホスホン酸エチルなどがある。

化学式 (C-3) で表されるホスホン酸化合物としてはフェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸リチウム、フェニルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ナトリウム、エチルホスホン酸カリウムなどがある。

化学式 (C-4) で表される亜リン酸化合物としては、亜リン酸、亜リン酸水素ナトリウム

50

ム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸などがある。

また、下記化学式 (D) で表されるアルカリ化合物を添加すると、本発明のポリエステル組成物の熱安定性が更に向上することを見出した。

Z - O R₈ (D)

(ただし、Zはアルカリ金属、R₈は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、-C(O)CH₃、または-C(O)OZ'、(Z'は水素、アルカリ金属))

【0071】

化学式 (D) で表されるアルカリ化合物としては、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、およびアルカリ土類金属を含むアルカリ土類化合物などが挙げられるが、いずれもこれらの化合物に限定されるものではない。

【0072】

本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド (B) 中の前記アルカリ化合物の含有量は、リン原子含有量 (X) の1.5～6.0倍が好ましい。より好ましくは1.8～5.5倍、更に好ましくは2.0～5.0倍である。アルカリ化合物の含有量がリン原子含有量 (X) の1.5倍より少ないと、ゲル化が促進されやすくなる。一方、アルカリ化合物の含有量がリン原子含有量 (X) の6.0倍より多いと、重合速度が遅くなり、粘度も充分に上がり、かつ特に減圧系ではゲル化が促進され不経済である。

【0073】

本発明で使用する前記化学式 (C-1)～(C-4)，及び化学式 (D) で表される化合物はそれぞれ単独で用いてもよいが、特に併用して用いる方が、ポリエステル組成物の熱安定性が向上するので好ましい。なお、前述の化合物の他に、従来公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候剤、艶消剤、滑剤、粘度安定剤などを中空成形体の香味保持性、ガスバリアー性、透明性を損なわない程度で併用してもよい。

【0074】

本発明で用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド (B) に前記、リン原子含有化合物を配合するには、ポリアミドの重合前の原料、重合中に添加するかあるいは該重合体に溶融混合してもよい。

【0075】

本発明で用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド (B) の三級窒素の含有量は好ましくは2.0モル%以下、より好ましくは1.5モル%以下、さらに好ましくは1.0モル%以下である。三級窒素の含有量が2.0モル%を超えるメタキシリレン基含有ポリアミド (B) を含むポリエステル組成物を用いて得た成形体は、ゲル化物による着色した異物状物を含み、また色も悪くなることがある。特に延伸成形して得た延伸フィルムや二軸延伸中空成形体では、ゲル状物の存在する個所は正常に延伸されずに肉厚となって、厚み斑の原因となり、商品価値のない成形体が多くなる場合がある。

【0076】

また、3級窒素の含有量の下限は、製造上の理由から0.001モル%、さらには0.01モル%、特には0.05モル%であることが好ましい。3級窒素の含有量が0.001モル%以下のメタキシリレン基含有ポリアミドを製造しようとする際には、高度に精製した原料を用いる、劣化防止剤を大量に必要とする、重合温度を低く保つ必要がある等の生産性に問題が起こることがある。

【0077】

なお、ここで言う三級窒素とは、イミノ化合物に基づく窒素と三級アミドに基づく窒素の両者であり、三級窒素の含有量は、二級アミド (-NHCO-)：通常の主鎖を構成するアミド)に基づく窒素に対するモル比(モル%)で表わした含有量である。

【0078】

本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド (B) のチップの形状は、シリンド

10

20

30

40

50

一型、角型、球状または扁平な板状等の何れでもよい。その平均粒径は通常1.0~5m m、好ましくは1.2~4.5m m、さらに好ましくは1.5~4.0m mの範囲である。例えば、シリンダー型の場合は、長さは1.0~4m m、径は1.0~4m m程度であるのが実用的である。球状粒子の場合は、最大粒子径が平均粒子径の1.1~2.0倍、最小粒子径が平均粒子径の0.7倍以上であるのが実用的である。また、チップの重量は10~30m g/個の範囲が実用的である。

【0079】

本発明に用いられるメタキシリレン基含有ポリアミド(B)の密度は、1.20~1.24g/cm³が好ましく、より好ましくは1.20g/cm³以上であり、1.23g/cm³以下である。

10

【0080】

本発明のポリエステル組成物を構成する熱可塑性ポリエステル(A)とメタキシリレン基含有ポリアミド(B)との混合割合は、前記熱可塑性ポリエステル(A)100重量部に対して前記メタキシリレン基含有ポリアミド(B)0.01重量部~100重量部であることが好ましい。前記のポリエステル組成物からAA含有量が非常に少ない成形体を得たい場合のメタキシリレン基含有ポリアミド(B)の添加量は、前記熱可塑性ポリエステル(A)100重量部に対して0.01~5重量部が好ましく、より好ましい下限は0.1重量部、さらに好ましい下限は0.5重量部であり、より好ましい上限は4重量部、さらに好ましい上限は3重量部である。

【0081】

またガスバリヤー性が非常に優れ、かつ実用性を損なわない透明性を持つ成形体を得たい場合は、前記熱可塑性ポリエステル(A)100重量部に対して1~100重量部が好ましく、より好ましい下限は3重量部さらに好ましい下限は5重量部であり、より好ましい上限は60重量部、さらに好ましい上限は30重量部である。メタキシリレン基含有ポリアミド(B)の混合量が、熱可塑性ポリエステル(A)100重量部に対して0.01重量部未満の場合は、得られた成形体のAA含有量が低減されず、成形体内容物の香味保持性が非常に悪くなることがある。また、メタキシリレン基含有ポリアミド(B)の混合量が、熱可塑性ポリエステル(A)100重量部に対して100重量部を超える場合は、得られた成形体の透明性が非常に悪くことがあり、また成形体の機械的特性も低下することがある。

20

【0082】

また、本発明に用いられるポリエステル組成物中の環状エステルオリゴマーの含有量は好ましくは0.70重量%以下、より好ましくは0.50重量%以下、さらに好ましくは0.40重量%以下である。本発明のポリエステル組成物から耐熱性の中空成形体等を成形する場合、環状エステルオリゴマーの含有量が0.50重量%を超える場合には、加熱処理条件によっては加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化することがある。ここで、熱可塑性ポリエステルは、一般に種々の重合度の環状エステルオリゴマーを含有しているが、本発明でいう環状エステルオリゴマーとは、熱可塑性ポリエステルが含有している環状エステルオリゴマーのうちで最も含有量が高い環状エステルオリゴマーを意味し、例えば、エチレンテレフタレートを主繩返し単位とするポリエステルの場合には環状3量体のことである。

30

【0083】

また、本発明に用いられるポリエステル組成物中のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の含有量は好ましくは50ppm以下、より好ましくは30ppm以下、さらに好ましくは15ppm以下である。また、本発明に用いられるポリエステル組成物中のホルムアルデヒド(以下、FAと略することがある)含有量は好ましくは5ppm以下、より好ましくは4ppm以下、さらに好ましくは3ppm以下である。

本発明のポリエステル組成物中のアルデヒド類の含有量が50ppmを超える場合には、得られた中空成形体等に充填された飲料の風味や臭いに影響を及ぼす場合がある。また、これらの下限は製造上の問題から、0.1ppbであることが好ましい。ここで、アルデ

40

50

ヒド類とは、熱可塑性ポリエスチル（A）がエチレンテレフタレートを主たる構成単位とするポリエスチルの場合はアセトアルデヒドであり、1, 3-プロピレンテレフタレートを主たる構成単位とするポリエスチルの場合はアリルアルデヒドである。

【0084】

また、本発明に用いられる熱可塑性ポリエスチル（A）を290℃で60分間溶融した時の環状エスチルオリゴマーの増加量が0.50重量%以下であることが望ましい。環状エスチルオリゴマーの増加量は好ましくは0.40重量%以下、より好ましくは0.30重量%以下、さらに好ましくは0.20重量%以下、特に好ましくは0.10重量%以下であることが好ましい。

前記熱可塑性ポリエスチル（A）がエチレンテレフタレートを主たる構成単位とするポリエスチルの場合は、290℃で60分間溶融した時の環状エスチルオリゴマーの増加量が0.50重量%以下であることが望ましい。

環状エスチル3量体の増加量は好ましくは0.4重量%以下、より好ましくは0.3重量%以下であることが望ましい。290℃の温度で60分間溶融した時の環状エスチル3量体の増加量が0.50重量%を越えるポリエスチルを用いると、ポリエスチル組成物を成形する際の樹脂溶融時に環状エスチル3量体量が増加し、加熱処理条件によっては加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化することがある。

【0085】

290℃の温度で60分間溶融した時の環状エスチル3量体の増加量が0.50重量%以下である、本発明に用いられる熱可塑性ポリエスチル（A）は、溶融重縮合後や固相重合後に得られたポリエスチルに残存する重縮合触媒を失活処理することにより製造することができる。ポリエスチル中の重縮合触媒を失活処理する方法としては、溶融重縮合後や固相重合後にポリエスチルチップを水や水蒸気または水蒸気含有気体と接触処理する方法が挙げられる。

【0086】

前記の目的を達成するためにポリエスチルチップを水や水蒸気または水蒸気含有気体と接触処理する方法を次に述べる。

熱水処理方法としては、水中に浸ける方法やシャワーでチップ上に水をかける方法等が挙げられる。処理時間としては5分～2日間、好ましくは10分～1日間、さらに好ましくは30分～10時間で、水の温度としては20～180℃、好ましくは40～150℃、さらに好ましくは50～120℃である。

また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えないが、工業的に行うためには連続方式の方が好ましい。

【0087】

ポリエスチルのチップをバッチ方式で水処理する場合は、サイロタイプの処理槽が挙げられる。すなわちバッチ方式でポリエスチルのチップをサイロへ受け入れ水処理を行う。ポリエスチルのチップを連続方式で水処理する場合は、塔型の処理槽に継続的又は間欠的にポリエスチルのチップを上部より受け入れ、水処理させることができる。

【0088】

またポリエスチルのチップと水蒸気または水蒸気含有ガスとを接触させて処理する場合は、50～150℃、好ましくは50～110℃の温度の水蒸気または水蒸気含有ガスあるいは水蒸気含有空気を好ましくは粒状ポリエチレンテレフタレート1kg当り、水蒸気として0.5g以上の量で供給させるか、または存在させて粒状ポリエチレンテレフタレートと水蒸気とを接触させる。

この、ポリエスチルのチップと水蒸気との接触は、通常10分間～2日間、好ましくは20分間～10時間行われる。

【0089】

また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えない。

ポリエスチルのチップをバッチ方式で水蒸気と接触処理をする場合は、サイロタイプの処

10

20

30

40

50

理装置が挙げられる。すなわちポリエステルのチップをサイロへ受け入れ、バッチ方式で、水蒸気または水蒸気含有ガスを供給し接触処理を行なう。

【0090】

ポリエステルのチップを連続的に水蒸気と接触処理する場合は塔型の処理装置に連続で粒状ポリエチレンテレフタレートを上部より受け入れ、並流あるいは向流で水蒸気を連続供給し水蒸気と接触処理させることができる。

上記の如く、水又は水蒸気で処理した場合は、粒状ポリエチレンテレフタレートを必要に応じて振動篩機、シモンカーターなどの水切り装置で水切りし、コンベヤーによって次の乾燥工程へ移送する。

【0091】

10

水又は水蒸気と接触処理したポリエステルのチップの乾燥は、通常用いられるポリエステルの乾燥処理を用いることができる。連続的に乾燥する方法としては、上部よりポリエステルのチップを供給し、下部より乾燥ガスを通気するホッパー型の通気乾燥機が通常使用される。

【0092】

バッチ方式で乾燥する乾燥機としては大気圧下で乾燥ガスを通気しながら乾燥してもよい。

乾燥ガスとしては大気空気でも差し支えないが、ポリエステルの加水分解や熱酸化分解による分子量低下を防止する点からは乾燥窒素、除湿空気が好ましい。

【0093】

20

また、本発明に用いられる、主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエステル（A）は、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂0.1 p p b～1000 p p mを配合してなることを特徴とするポリエステルであることができる。本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル（A）中の前記のポリオレフィン樹脂等の配合割合は、0.1 p p b～1000 p p m、好ましくは0.3 p p b～100 p p m、より好ましくは0.5 p p b～1 p p m、さらに好ましくは0.5 p p b～45 p b bである。

【0094】

30

配合量が0.1 p p b未満の場合は、結晶化速度が非常におそくなり、中空成形体の口栓部の結晶化が不十分となるため、サイクルタイムを短くすると口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となることがあつたり、また、耐熱性中空成形体を成形する延伸熱固定金型の汚れが激しく、透明な中空成形体を得ようとすると頻繁に金型掃除をしなければならないことがある。また1000 p p mを超える場合は、結晶化速度が早くなり、中空成形体の口栓部の結晶化が過大となつたり、このため口栓部の収縮収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また中空成形体用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となることがある。また、シート状物の場合、1000 p p mを越えると透明性が非常に悪くなり、また延伸性もわるくなつて正常な延伸が不可能で、厚み斑の大きな、透明性の悪い延伸フィルムしか得られないことがある。

【0095】

40

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル（A）に配合されるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、または α -オレフィン系樹脂が挙げられる。またこれらの樹脂は結晶性でも非晶性でもかまわぬ。

【0096】

本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル（A）に配合されるポリエチレン系樹脂としては、例えば、エチレンの単独重合体、エチレンと、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数2～20程度の他の α -オレフィンや、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン等のビ

50

ニル化合物との共重合体等が挙げられる。具体的には、例えば、低・中・高密度ポリエチレン等（分岐状又は直鎖状）のエチレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-4-メチルペンテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等のエチレン系樹脂が挙げられる。

【0097】

また本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル（A）に配合されるポリプロピレン系樹脂としては、例えば、プロピレンの単独重合体、プロピレンと、エチレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数2～20程度の他の α -オレフィンや、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン等のビニル化合物との共重合体等が挙げられる。具体的には、例えば、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1共重合体等のプロピレン系樹脂が挙げられる。

10

【0098】

また本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル（A）に配合される α -オレフィン系樹脂としては、4-メチルペンテン-1等の炭素数2～8程度の α -オレフィンの単独重合体、それらの α -オレフィンと、エチレン、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数2～20程度の他の α -オレフィンとの共重合体等が挙げられる。具体的には、例えば、ブテン-1単独重合体、4-メチルペンテン-1単独重合体、ブテン-1-エチレン共重合体、ブテン-1-プロピレン共重合体等のブテン-1系樹脂や4-メチルペンテン-1とC2～C18の α -オレフィンとの共重合体、等が挙げられる。

20

【0099】

また、本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル（A）に配合されるポリアミド樹脂としては、例えば、ブチロラクタム、 δ -バレロラクタム、 ε -カプロラクタム、エナントラクタム、 ω -ラウロラクタム等のラクタムの重合体、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸の重合体、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、2,2,4-又は2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、1,3-又は1,4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（p-アミノシクロヘキシルメタン）等の脂環式ジアミン、m-又はp-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン等のジアミン単位と、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸等のジカルボン酸単位との重縮合体、及びこれらの共重合体等が挙げられ、具体的には、例えば、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン7、ナイロン8、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン69、ナイロン610、ナイロン611、ナイロン612、ナイロン6T、ナイロン6I、ナイロンMXD6、ナイロン6/66、ナイロン6/610、ナイロン6/12、ナイロン6/6T、ナイロン6I/6T等が挙げられる。またこれらの樹脂は結晶性でも非晶性でもかまわない。

30

40

【0100】

また、本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル（A）に配合されるポリアセタール樹脂としては、例えばポリアセタール単独重合体や共重合体が挙げられる。ポリアセタール単独重合体としては、ASTM-D792の測定法により測定した密度が1.40～1.42g/cm³、ASTM D-1238の測定法により、190℃、荷重2160gで測定したメルトインデックス（MI）が0.5～50g/10分の範囲のポリアセタールが好みしい。

【0101】

50

また、ポリアセタール共重合体としては、ASTM-D792の測定法により測定した密度が1.38～1.43g/cm³、ASTM D-1238の測定法により、190℃、荷重2160gで測定したメルトイインデックス(MI)が0.4～50g/10分の範囲のポリアセタール共重合体が好ましい。これらの共重合成分としては、エチレンオキサイドや環状エーテルが挙げられる。

【0102】

また、本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル(A)に配合されるでポリブチレンテレフタレート樹脂としては、例えばテレフタル酸と1,4-ブタンジオールからなるポリブチレンテレフタレート単重合体やこれにナフタレンジカルボン酸、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等を共重合した共重合体が挙げられる。

10

【0103】

また、本発明において用いられる前記のポリオレフィン樹脂等を配合したポリエステルは、前記ポリエステルに前記のポリオレフィン等の樹脂を、その含有量が前記範囲となるように、直接に添加し溶融混練する方法、または、マスターバッチとして添加し溶融混練する方法等の慣用の方法によるほか、前記のポリオレフィン等の樹脂を、前記ポリエステルの製造段階、例えば、溶融重縮合時、溶融重縮合直後、予備結晶化直後、固相重合時、固相重合直後等のいずれかの段階、または、製造段階を終えてから成形段階に到るまでの間に粉粒体として直接に添加するか、或いは、ポリエステルチップの流動条件下に前記のポリオレフィン等の樹脂製の部材に接触させる等の方法で混入させた後、溶融混練する方法等によることもできる。

20

【0104】

ここで、ポリエステルチップ状体を流動条件下に前記のポリオレフィン等の樹脂製の部材に接触させる方法としては、前記のポリオレフィン等の樹脂製の部材が存在する空間内での、ポリエステルチップを該部材に衝突接触させることが好ましく、具体的には、例えば、ポリエステルの溶融重縮合直後、予備結晶化直後、固相重合直後等の製造工程時、また、ポリエステルチップの製品としての輸送段階等での輸送容器充填・排出時、また、ポリエステルチップの成形段階での成形機投入時、等における気力輸送配管、重力輸送配管、サイロ、マグネットキャッチャーのマグネット部等の一部を前記のポリオレフィン等の樹脂製とするか、または、前記のポリオレフィン等の樹脂をライニングするとか、或いは前記移送経路内に棒状又は網状体等の前記のポリオレフィン等の樹脂製部材を設置する等して、ポリエステルチップを移送する方法が挙げられる。ポリエステルチップの前記部材との接触時間は、通常、0.01秒～数分程度の極短時間であるが、ポリエステルに前記のポリオレフィン等の樹脂を微量混入させることができる。

30

【0105】

また、本発明に用いられる熱可塑性ポリエステル(A)が、主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルである場合には、アセトアルデヒド含有量は10ppm以下、好ましくは8ppm以下、より好ましくは6ppm以下、さらに好ましくは4ppm以下、ホルムアルデヒド含有量は6ppm以下、好ましくは5ppm以下、より好ましくは4ppm以下であることが望ましい。アセトアルデヒド含有量が10ppmを超える、およびホルムアルデヒド含有量が6ppmを超える場合は、このポリエステルから成形された成形体等の内容物の香味保持性の効果が悪くなる。

40

なお、アセトアルデヒド量、ホルムアルデヒド量の下限は0.1ppbであることが好ましい。

【0106】

また本発明に用いられる、主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエステル(A)中に共重合されたジエチレングリコール量は前記熱可塑性ポリエステル(A)を構成するグリコール成分の下限は好ましくは1.0モル%、より好ましくは1.3モル%、さらに好ましくは1.5モル%であり、上限は好ましくは5.0モル%、より好ましくは4.5モル%、さらに好ましくは4.0モル%である。ジエチレングリコール量が5.0モル%を越える場合は、熱安定性が悪くなり、成型時に分子量低下が大きくなる。

50

なったり、またアセトアルデヒド含有量やホルムアルデヒド含有量の増加量が大となることがあり好ましくない。またジエチレングリコール含有量が1.0モル%未満の場合は、得られた成形体の透明性が悪くなることがある。

【0107】

本発明のポリエステル組成物は、従来公知の方法により前記の熱可塑性ポリエステル(A)と前記のメタキシリレン基含有ポリアミド(B)を混合して得ることができる。例えば、前記のポリアミドチップと前記のポリエステルチップとをタンブラー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等でドライブレンドしたもの、さらにドライブレンドした混合物を一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等で1回以上溶融混合したもの、さらには必要に応じて溶融混合物を高真空中または不活性ガス雰囲気下で固相重合したものなどが挙げられる。また、あらかじめ前記の熱可塑性ポリエステル(A)と前記のメタキシリレン基含有ポリアミド(B)を溶融混合したものを、前記の熱可塑性ポリエステル(A)とドライブレンドしたもの、さらにドライブレンドした混合物を溶融混合したものが挙げられる。

10

【0108】

本発明のポリエステル組成物に飽和脂肪酸モノアミド、不飽和脂肪酸モノアミド、飽和脂肪酸ビスアミド、不飽和脂肪酸ビスアミド等を同時に併用することも可能である。

【0109】

飽和脂肪酸モノアミドの例としては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド等が挙げられる。不飽和脂肪酸モノアミドの例としては、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドリシノール酸アミド等が挙げられる。飽和脂肪酸ビスアミドの例としては、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘン酸アミド等が挙げられる。また、不飽和脂肪酸ビスアミドの例としては、エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド等が挙げられる。好ましいアミド系化合物は、飽和脂肪酸ビスアミド、不飽和脂肪酸ビスアミド等である。このようなアミド化合物の配合量は、10ppb～ 1×10^5 ppmの範囲であることが好ましい。

20

【0110】

また炭素数8～33の脂肪族モノカルボン酸の金属塩化合物、例えばナフテン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、モンタン酸、メリシン酸、オレイン酸、リノール酸等の飽和及び不飽和脂肪酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、及びコバルト塩等を同時に併用することも可能である。これらの化合物の配合量は、10ppb～300ppmの範囲であることが好ましい。

30

【0111】

本発明のポリエステル組成物には、必要に応じて他の添加剤、例えば、公知の紫外線吸収剤、酸化防止剤、酸素吸収剤、酸素捕獲剤、外部より添加する滑剤や反応中に内部析出させた滑剤、離型剤、核剤、安定剤、帯電防止剤、顔料などの各種の添加剤を配合してもよい。また、紫外線遮断性樹脂、耐熱性樹脂、使用済みポリエチレンテレフタレートボトルからの回収品等を適当な割合で混合することも可能である。

40

【0112】

また、無色透明の樹脂が望ましい用途においては、溶融加工の間に発生するかすかな黄色い色を青色着色剤の添加によって消すことができる。着色剤は重合の間、又は配合の間にブレンド物に直接添加することができる。配合の間に添加される場合には、着色剤はそのまま添加することもできるし、マスター・バッチなどのような濃縮物として添加することもできる。着色剤の量は、その吸光係数およびその用途に望ましい色に調整することができる。好ましい着色剤としては、1-シアノ-6-(4-(2-ヒドロキシエチル)アニリノ)-3-メチル-3H-ジベンゾ(F, I, J)-イソキノリン-2, 7-ジオンが挙げられる。着色剤の添加量は2～15ppmの範囲であることが好ましい。

【0113】

50

また、本発明のポリエステル組成物をフィルム用途に使用する場合には、滑り性、巻き性、耐ブロッキング性などのハンドリング性を改善するために、ポリエステル組成物中に炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム等の無機粒子、亜酸カルシウムやカルシウム、バリウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム等のテレフタル酸塩等の有機塩粒子やジビニルベンゼン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のビニル系モノマーの単独または共重合体等の架橋高分子粒子などの不活性粒子を含有させることが出来る。

【0114】

本発明のポリエステル組成物は、一般的に用いられる溶融成形法を用いてフィルム、シート、容器、その他の包装材料を成形することができる。本発明のポリエステル組成物からなる延伸フィルムは射出成形もしくは押出成形して得られたシート状物を、通常P E Tの延伸に用いられる一軸延伸、逐次二軸延伸、同時二軸延伸のうちの任意の延伸方法を用いて成形される。また圧空成形、真空成形によりカップ状やトレイ状に成形することもできる。

10

【0115】

延伸フィルムを製造するに当たっては、延伸温度は通常は80～130℃である。延伸は一軸でも二軸でもよいが、好ましくはフィルム実用物性の点から二軸延伸である。延伸倍率は一軸の場合であれば通常1.1～10倍、好ましくは1.5～8倍の範囲で行い、二軸延伸であれば縦方向および横方向ともそれぞれ通常1.1～8倍、好ましくは1.5～5倍の範囲で行えばよい。また、縦方向倍率／横方向倍率は通常0.5～2、好ましくは0.7～1.3である。得られた延伸フィルムは、さらに熱固定して、耐熱性、機械的強度を改善することもできる。熱固定は通常緊張下、120℃～240、好ましくは150～230℃で、通常数秒～数時間、好ましくは数十秒～数分間行われる。

20

【0116】

中空成形体を製造するにあたっては、本発明のP E Tから成形したブリフォームを延伸ブロー成形してなるもので、従来P E Tのブロー成形で用いられている装置を用いることができる。具体的には例えば、射出成形または押出成形で一旦ブリフォームを成形し、そのままあるいは口栓部、底部を加工後、それを再加熱し、ホットパリソン法あるいはコールドパリソン法などの二軸延伸ブロー成形法が適用される。この場合の成形温度、具体的には成形機のシリンダー各部およびノズルの温度は通常260～290℃の範囲である。延伸温度は通常70～120℃、好ましくは90～110℃で、延伸倍率は通常縦方向に1.5～3.5倍、円周方向に2～5倍の範囲で行えばよい。得られた中空成形体は、そのまま使用できるが、特に果汁飲料、ウーロン茶などのように熱充填を必要とする飲料の場合には一般的に、さらにブロー金型内で熱固定処理を行い、耐熱性を付与して使用される。熱固定は通常、圧空などによる緊張下、100～200℃、好ましくは120～180℃で、数秒～数時間、好ましくは数秒～数分間行われる。

30

【0117】

また、口栓部に耐熱性を付与するために、射出成形または押出成形により得られたブリフォームの口栓部を遠赤外線や近赤外線ヒータ設置オーブン内で結晶化させたり、あるいはボトル成形後に口栓部を前記のヒータで結晶化させる。

40

【0118】

また、本発明のポリエステル組成物は、積層成形体や積層フィルム等の一構成層としても用いることが出来る。特に、P E Tとの積層体の形で容器等の製造に使用される。積層成形体の例としては、本発明のポリエステル組成物からなる外層とP E T内層との二層から構成される二層構造あるいは本発明のポリエステル組成物からなる内層とP E T外層との二層から構成される二層構造の成形体、本発明のポリエステル組成物を含む中間層とP E Tの外層および最内層から構成される三層構造あるいは本発明のポリエステル組成物を含む外層および最内層とP E Tの中間層から構成される三層構造の成形体、本発明のポリエステル組成物を含む中間層とP E Tの最内層、中心層および最内層から構成される五層構

50

造の成形体等が挙げられる。P E T 層には、他のガスバリアー性樹脂、紫外線遮断性樹脂、耐熱性樹脂、使用済みポリエチレンテレフタレートボトルからの回収品等を適當な割合で混合使用することができる。

【0119】

また、その他の積層成形体の例としては、ポリオレフィン等のポリエステル以外の樹脂との積層成形体、紙や金属板等の異種の基材との積層成形体が挙げられる。

前記の積層成形体の厚み及び各層の厚みには特に制限は無い。また前記の積層成形体は、シート状物、フィルム状物、板状物、中空体、容器等、種々の形状で使用可能である。

【0120】

前記の積層体の製造は、樹脂層の種類に対応した数の押出機と多層多種ダイスを使用して共押出しにより行うこともできるし、また樹脂層の種類に対応した数の射出機と共に射出ランナーおよび射出型を使用して共射出により行うこともできる。

本発明のポリエステル組成物は、中空成形体、トレー、二軸延伸フィルム等の包装材、金属缶被覆用フィルム等として好ましく用いることが出来る。

また、本発明の組成物は、電子レンジおよび／またはオーブンレンジ等で食品を調理したり、あるいは冷凍食品を加熱するためのトレイ状容器の用途にも用いることができる。この場合は、ポリエステル組成物からのシート状物をトレイ形状に成形後、熱結晶化させて耐熱性を向上させる。

なお、本発明における、主な特性値の測定法を以下に説明する。

【0121】

【実施例】

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定せるものではない。なお、本明細書中における主な特性値の測定法を以下に説明する。

【0122】

(評価方法)

(1) ポリエステルの極限粘度 (I V)

1, 1, 2, 2-テトラクロルエタン／フェノール (2:3 重量比) 混合溶媒中 30 °C での溶液粘度から求めた。

【0123】

(2) ポリエステル中に共重合されたジエチレングリコール含有量 (以下「D E G 含有量」という)

メタノールにより分解し、ガスクロマトグラフィーにより D E G 量を定量し、全グリコール成分に対する割合 (モル %) で表した。

【0124】

(3) 環状エステル 3 量体の含有量 (以下「C T 含有量」という)

試料 300 m g をヘキサフルオロイソプロパノール／クロロフォルム混合液 (容量比 = 2 / 3) 3 m l に溶解し、さらにクロロフォルム 30 m l を加えて希釈する。これにメタノール 15 m l を加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミド 10 m l で定容とし、高速液体クロマトグラフ法により環状エステル 3 量体を定量した。

【0125】

(4) アセトアルデヒド含有量 (以下「A A 含有量」という)

試料／蒸留水 = 1 グラム / 2 c c を窒素置換したガラスアンプルに入れた上部を溶封し、160 °C で 2 時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定し、濃度を p p m で表示した。

【0126】

(5) ポリエステルの溶融時の環状エステル 3 量体増加量 (△ C T 量)

乾燥したポリエステルチップ 3 g をガラス製試験管に入れ、窒素雰囲気下で 290 °C のオイルバスに 60 分浸漬させ溶融させる。溶融時の環状エステル 3 量体増加量は、次式により求められる。

溶融時の環状エステル3量体増加量(重量%) = 溶融後の環状エステル3量体含有量(重量%) - 溶融前の環状エステル3量体含有量(重量%)

【0127】

(6) メタキシリレン基含有ポリアミドのZ平均分子量(M_z)、重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)

トリフルオロ酢酸ナトリウムを10mMの濃度で溶解させたヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)に試料を2mg/mlの濃度で溶解させたものを測定溶液とし、ゲル浸透型クロマトグラフィー(GPC)により測定を行った。測定装置には東ソー(株)製HLC-8220、カラムにTSKgel Super AWM-H(6.0mmID×15cm、東ソー(株)製)×2本を用いた。移動相に上記と同一組成のトリフルオロ酢酸ナトリウムを含むHFIPを用い、注入量20μl、カラム温度40℃、流速0.3ml/minの条件で測定を行った。Z平均分子量、重量平均分子量、数平均分子量、分子量分布の算出は標準ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用いて、PMMA換算で算出した。この際、得られたクロマトグラムからのポリマー成分ピークのベースライン設定において、ベースラインの終点を、同条件で測定した分子量1680のPMMAの保持時間に設定した。

【0128】

(7) メタキシリレン基含有ポリアミド中のナトリウム原子含有量(以下「Na含有量」という)

試料を白金るつぼにて灰化分解し、6mol/L塩酸を加えて蒸発乾固する。

1.2mol/L塩酸で溶解し、原子吸光で定量して求めた。

【0129】

(8) メタキシリレン基含有ポリアミドの相対粘度(RV)

試料0.25gを96%硫酸25mlに溶解し、この溶液10mlをオストワルド粘度管にて20℃で測定、下式より求めた。

$$RV = t / t_0$$

t_0 : 溶媒の落下秒数

t : 試料溶液の落下秒数

【0130】

(9) メタキシリレン基含有ポリアミドの末端アミノ基濃度(ATEG, μmol/g)

試料0.5gをフェノール/エタノール混合溶媒(容積比4/1)50mlに室温で溶解させた後、水/エタノール混合溶媒(容積比3/2)20mlを加え、攪拌する。その後、塩酸を用いて中和滴定を行い、末端アミノ基濃度を求めた。

【0131】

(10) メタキシリレン基含有ポリアミドの末端カルボキシル基濃度(CEG, μmol/g)

試料0.5gにベンジルアルコール20mlを加え、170~180℃のオイルバス中で加熱溶解後、水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定を行い、末端カルボキシル基濃度を求めた。

【0132】

(11) 段付き成形板の成形

乾燥したポリエステル組成物を名機製作所製M-150C(DM)射出成形機により、シリンダー温度290℃において、10℃に冷却した段付き平板金型を用い成形する。得られた段付き成形板は、2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11mmの厚みの約3cm×約5cm角のプレートを階段状に備えたもので、段付き成形板1個の重量は約146gである。5mm厚みのプレートはヘイズ(霞度%)測定に使用する。

【0133】

(12) ヘイズ(霞度%)およびヘイズ斑

上記(11)の成形体(肉厚5mm)を切り取り、日本電色(株)製ヘイズメーターで測定する。

10

20

30

40

50

【0134】

(13) 口栓部結晶化

乾燥したポリエステル組成物を空気温を130℃に設定したホッパードライヤーに移し射出成形機に供給する。シリンダー各部及びノズルヘッドの温度を280℃、スクリュー回転数を120 r.p.m.、射出時間を12秒、冷却時間を18秒、一次圧時間を1.0秒、背圧を5 kg/cm²、金型冷却水温度を20℃に設定した射出成形機（名機製作所製M-150C(DM)）で製品重量が60g（長さ165mm、口栓部内径22mm、口栓部肉厚2mm、胴部肉厚3.7mm）の1.5Lボトル用プリフォームを成形し、近赤外石英ヒーターでプリフォーム口栓部近傍の温度が180℃になるように調整し、口栓部結晶化装置にて、プリフォームを回転させながら90秒間加熱した後、外径21.8mmの型ピンをカブラ下まで挿入し口栓部結晶化処理を行い、口栓部天面ネジ山開始位置の密度と天面からサポートリングまでの高さを評価した。

【0135】

(14) 密度測定

密度は純水に硝酸カルシウムを溶解させた密度勾配管（密度範囲1.28～1.42）を作成し、30℃の温度で投入後2時間の値で測定した。

【0136】

(15) 金型汚れの評価

上記(13)の方法で加熱結晶化したプリフォームをコーポプラス社製LB-01E延伸ブロー成型機を用いて二軸延伸ブロー成形し、引き続き約145℃に設定した金型内で約7秒間熱固定し、1000ccの中空成形体を得た。同様の条件で2000本の中空成形体を連続的に延伸ブロー成形し、その前後における金型表面の状態を目視で観察し、下記のように評価した。

- ：連続成形試験の前後において変化なし
- △：連続成形試験後にかなり付着物あり
- ×：連続成形試験後に付着物が非常に多い

【0137】

(16) 中空成形体の透明性

(15)の2000本成形後に得られた中空成形体の外観を目視で観察し、下記のように評価した。

- ：透明である
- ：実用的な範囲で透明であり、未溶融物は見られない
- ×：透明性に劣る、又は未溶融物が見られる

【0138】

(17) 官能試験

上記の中空成形体に沸騰させた蒸留水を入れ密栓後30分保持し、室温へ冷却し室温で1ヶ月間放置し、開栓後風味、臭いなどの試験を行った。比較用のブランクとして、蒸留水を使用。官能試験は10人のパネラーにより次の基準により実施し、平均値で比較した。

(評価基準)

- 0：異味、臭いを感じない
- 1：ブランクとの差をわずかに感じる
- 2：ブランクとの差を感じる
- 3：ブランクとのかなりの差を感じる
- 4：ブランクとの非常に大きな差を感じる

【0139】

(実施例および比較例に使用したポリエチレンテレフタレート(PET))

試験に用いたPET(Ge残存量=約40～50ppm、リン残存量=約30～35ppm)の特性を表1に示す。これらは、すべて連続溶融重縮合-固相重合装置で重合したものである。

PET(a)は、固相重合後イオン交換水中で約90℃で3時間、熱水処理したものであ

る。

なお、P E T (a) ~ P E T (b) の D E G 含有量はすべて約 2.7 モル% である。

【0140】

【表1】

	IV (d/g)	AA含有量 (ppm)	CT含有量 (重量%)	ΔCT量 (重量%)
PET(a)	0.74	2.4	0.31	0.04
PET(b)	0.74	3.4	0.40	0.52

10

【0141】

(実施例および比較例に使用したメタキシリレン基含有ポリアミド (M X D 6)) 試験に用いた M X D 6 の特性を表 2 に示す。

【0142】

M X D 6 (c) の製造方法

攪拌機、分縮器、温度計、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備えた内容積 250 リットルの調製缶に、精秤したメタキシリレンジアミン 27.66 kg、アジピン酸 29.65 kg、を内温 85 °C にて調合し、スラリー状の透明な溶液とした。缶内の P H 値を 7.95 に調製した後、末端停止剤として Na O H 34.09 g、Na H₂ P O₂ · H₂ O 25.81 g を投入して 15 分攪拌した。その溶液を内容積 270 リットルの反応缶に移送し、缶内温度 255 °C、缶内圧 1.0 M P a の条件下で攪拌して反応させた。留出する水を系外に除き、缶内温度が 235 °C になった時点で、缶内圧を 60 分間かけて常圧に戻した。常圧で攪拌を行い、目標粘度に達した時点で攪拌を停止し、20 分間放置した。その後、反応缶下部の取り出し口より溶融樹脂を取り出し、冷却固化させてストランドカッターにて樹脂チップを得た。得られた樹脂の特性を表 2 に示す。

20

【0143】

M X D 6 (d) の製造方法

缶内の P H 値を 7.06 に調整した以外は、M X D 6 (c) の製造方法と同様にして樹脂チップを得た。得られた樹脂の特性を表 2 に示す。

30

【0144】

M X D 6 (e) の製造方法

缶内の P H 値を 6.92 に調製した以外は、M X D 6 (c) の製造方法と同様にして樹脂チップを得た。得られた樹脂の特性を表 2 に示す。

【0145】

M X D 6 (f) の製造方法

攪拌機、分縮器、温度計、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備えた内容積 250 リットルの調製缶に、精秤したメタキシリレンジアミン 27.66 kg、アジピン酸 29.65 kg、を内温 85 °C にて調合し、スラリー状の透明な溶液とした。缶内の P H 値を 7.10 に調製した後、ゲル化抑制剤として Na O H 102.27 g、Na H₂ P O₂ · H₂ O 77.43 g を投入して 15 分攪拌した。

40

その溶液を内容積 270 リットルの反応缶に移送し、缶内温度 255 °C、缶内圧 1.0 M P a の条件下で攪拌して反応させた。留出する水を系外に除き、缶内温度が 235 °C になった時点で、缶内圧を 60 分間かけて常圧に戻した。常圧で攪拌を行い、目標粘度に達した時点で攪拌を停止し、20 分間放置した。その後、反応缶下部の取り出し口より溶融樹脂を取り出し、冷却固化させてストランドカッターにて樹脂チップを得た。得られた樹脂の特性を表 2 に示す。

【0146】

試験に用いた M X D 6 の特性を表 2 に示す。

50

【表2】

	RV	Mz / Mw	Mw / Mn	Mn	AEG / CEG	Na含有量 (p pm)
MXD6 (c)	1. 8	1. 5	1. 8	19000	2. 7	410
MXD6 (d)	2. 1	1. 7	2. 1	24000	1. 3	78
MXD6 (e)	2. 1	2. 2	2. 8	20000	0. 8	485
MXD6 (f)	2. 0	1. 9	2. 4	21000	1. 8	1160

10

【0147】

(実施例1)

PET (a) 100重量部に対してMXD6 (c) 1.0重量部を用いて、評価方法(13)の方法によりプリフォームの口栓部密度、寸法を評価した。また、評価方法(15)の方法により中空成形体を成形し、その成形体のCT含有量、AA含有量を測定した。また金型汚れ評価も行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表3に示す。

中空成形体のAA含有量は8ppm、官能試験評価は0.7、外観は実用的な範囲で透明であった。口栓部密度は十分に高く、且つ寸法のバラツキも小さく安定した口栓部結晶化処理が可能であった。また金型汚れは認められなかった。

20

【0148】

(実施例2)

PET (a) 100重量部に対してMXD6 (c) 5.0重量部を用いて、評価方法(13)の方法によりプリフォームの口栓部密度、寸法を評価した。また、評価方法(15)の方法により中空成形体を成形し、その成形体のCT含有量、AA含有量を測定した。また金型汚れ評価も行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表3に示す。

中空成形体のAA含有量は6ppm、官能試験評価は0.6、外観は実用的な範囲で透明であった。口栓部密度は十分に高く、且つ寸法のバラツキも小さく安定した口栓部結晶化処理が可能であった。また金型汚れは認められなかった。

30

【0149】

(実施例3)

PET (a) 100重量部に対してMXD6 (d) 3.0重量部を用いて、評価方法(13)の方法によりプリフォームの口栓部密度、寸法を評価した。また、評価方法(15)の方法により中空成形体を成形し、その成形体のCT含有量、AA含有量を測定した。また金型汚れ評価も行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表3に示す。

中空成形体のAA含有量は9ppm、官能試験評価は0.7、外観は実用的な範囲で透明であった。口栓部密度は十分に高く、且つ寸法のバラツキも小さく安定した口栓部結晶化処理が可能であった。また金型汚れは認められなかった。

40

【0150】

(比較例1)

PET (a) 100重量部に対してMXD6 (e) 1.0重量部を用いて、評価方法(13)の方法によりプリフォームの口栓部密度、寸法を評価した。また、評価方法(15)の方法により中空成形体を成形し、その成形体のCT含有量、AA含有量を測定した。また金型汚れ評価も行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表3に示す。

中空成形体の外観は実用的な範囲で透明であり、金型汚れも認められなかつたが、AA含有量は18ppmと高く、官能試験評価は2.2とプランクの蒸留水との差があつた。また、口栓部密度は十分に高いが、バラツキが大きく、寸法変化もバラツキが大きかつた。

50

【0151】

(比較例2)

P E T (a) 100重量部に対してM X D 6 (e) 5.0重量部を用いて、評価方法(13)の方法によりプリフォームの口栓部密度、寸法を評価した。また、評価方法(15)の方法により中空成形体を成形し、その成形体のC T含有量、A A含有量を測定した。また金型汚れ評価も行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表3に示す。

中空成形体の外観は実用的な範囲で透明であり、金型汚れも認められなかつたが、A A含有量は16 ppmと高く、官能試験評価は2.4とブランクの蒸留水との差があつた。また、口栓部密度は十分に高いが、バラツキが大きく、寸法変化もバラツキが大きかつた。

10

【0152】

(比較例3)

P E T (a) 100重量部に対してM X D 6 (f) 3.0重量部を用いて、評価方法(13)の方法によりプリフォームの口栓部密度、寸法を評価した。また、評価方法(15)の方法により中空成形体を成形し、その成形体のC T含有量、A A含有量を測定した。また金型汚れ評価も行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表3に示す。

A A含有量は21 ppmと高く、官能試験評価は2.1とブランクの蒸留水との差があつた。また、口栓部密度は十分に高いが、バラツキが大きく、寸法変化もバラツキが大きかつた。金型汚れは認められなかつたが、中空成形体の胴部に白化が見られた。

20

【0153】

(比較例4)

P E T (b) 100重量部に対してM X D 6 (e) 1.0重量部を用いて、評価方法(13)の方法によりプリフォームの口栓部密度、寸法を評価した。また、評価方法(15)の方法により中空成形体を成形し、その成形体のC T含有量、A A含有量を測定した。また金型汚れ評価も行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表3に示す。

A A含有量は20 ppmと高く、官能試験評価は2.7とブランクの蒸留水との差があつた。また、口栓部密度は十分に高いが、バラツキが大きく、寸法変化もバラツキが大きかつた。金型汚れもかなり付着物が認められ、中空成形体の外観に曇りが見られた。

30

【0154】

(比較例5)

P E T (a)のみを用いて、評価方法(13)の方法によりプリフォームの口栓部密度、寸法を評価した。また、評価方法(15)の方法により中空成形体を成形し、その成形体のC T含有量、A A含有量を測定した。また金型汚れ評価も行った。

得られた中空成形体の特性及び金型汚れ評価結果を表3に示す。

【0155】

【表3】

項目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ポリエスチル 組成物	P E T (a) (重量部)	100	100	100	100	100	100		100
	P E T (b) (重量部)							100	
	MXD 6 (c)	1.0	5.0						
	MXD 6 (d)			3.0					
	MXD 6 (e)				1.0	5.0		1.0	
	MXD 6 (f)						3.0		
成形板 ヘイズ(%、5mm)		3.5	5.4	4.8	18.4	42.4	87.5	32.1	3.2
中空成形体	CT含有量 (重量%)	0.34	0.31	0.32	0.36	0.35	0.37	0.84	0.37
	AA含有量(ppm)	8	6	9	18	16	21	20	28
	金型汚れ	○	○	○	○	○	○	×	○
	透明性	○	○	○	×	×	×	×	○
	口栓部密度 (g/cm ³)	1.379	1.382	1.381	1.377	1.381	1.382	1.378	1.372
	口栓部密度偏差	0.001	0.002	0.002	0.012	0.013	0.032	0.010	0.001
	口栓部高さ偏差(mm)	0.03	0.04	0.03	0.21	0.24	0.35	0.21	0.02
官能試験		0.7	0.6	0.7	2.2	2.4	2.1	2.7	2.5

【0156】

【発明の効果】

本発明のポリエスチル組成物によれば、香味保持性、透明性に優れた中空成形体やシート状物および延伸フィルムが得られる。さらには中空成形体を製造する場合、口栓部結晶化後の結晶化度や寸法にバラツキがなく安定した品質の成形体を得られる。